고온 열순환 공정이 BCB와 PECVD 산화규소막 계면의 본딩 결합력에 미치는 영향에 대한 연구

권용재[†]· 석종원^{*}· Jian-Qiang Lu^{**}· Timothy S. Cale^{**}· Ronald J. Gutmann^{**}

인하공업전문대학 화공환경과 402-752 인천시 남구 용현동 253 *중앙대학교 기계공학부 156-756 서울시 동작구 흑석동 221 **포커스 센터-뉴욕 렌슬리어 미국 뉴욕주 12180 트로이시 렌슬리어 폴리테크닉 인스티튜트 (2007년 7월 2일 접수, 2007년 11월 6일 채택)

A Study on the Effects of High Temperature Thermal Cycling on Bond Strength at the Interface between BCB and PECVD SiO₂ Layers

Yongchai Kwon[†], Jongwon Seok*, Jian-Qiang Lu**, Timothy S. Cale** and Ronald J. Gutmann**

Department of Chemical and Environmental Technology, Inha Technical College, 253 Yonghyun-dong, Nam-gu, Incheon 402-752, Korea *School of Mechanical Engineering, College of Engineering, Chung-Ang University, 221 Heukseok-dong, Dongjak-gu, Seoul 156-756, Korea

**Focus Center - New York, Rensselaer: Interconnections for Hyperintegration, Rensselaer Polytechnic Institute,

Troy NY 12180-3590 USA

(Received 2 July 2007; accepted 6 November 2007)

요 약

번조시클로부텐(benzocyclobutene; BCB)과 플라즈마 화학기상증착(PECVD)된 산화규소막이 코팅된 웨이퍼들 사이 의 계면에서, 고온 열순환 공정에 의한 잔류응력 및 본딩 결합력의 효과를 4점 굽힙시험법과 웨이퍼 곡률 측정법에 의 해 평가하였다. 이를 위해 웨이퍼들은 사전에 확립된 표준 본딩공정에 의거하여 본딩하였으며 이들 웨이퍼에 대한 열 순환 공정은 상온으로부터 최대 순환온도 사이에서 수행하였다. 최대 온도 350 및 400 ℃에서 수행한 열순환 공정에 서, 본딩 결합력은 첫번째 순환공정 동안 크게 증가하는 데, 이는 순환공정 시 발생하는 산화규소막의 축합 반응에 의 한 잔류응력 감소 때문인 것으로 분석되었다. 이러한 산화규소막의 잔류응력이 감소함에 따라 BCB와 산화규소막으로 구성된 다층막의 잔류응력에 의해 변형되는 에너지는 상승하였고 따라서 BCB와 산화규소막 사이 다층막의 의 본딩 결합력은 증가하였다.

Abstract – The effect of thermal cycling on bond strength and residual stress at the interface between benzocyclobutene (BCB) and plasma enhanced chemical vapor deposited (PECVD) silicon dioxide (SiO_2) coated silicon wafers were evaluated by four point bending and wafer curvature techniques. Wafers were bonded using a pre-established baseline process. Thermal cycling was done between room temperature and a maximum peak temperature. In thermal cycling performed with 350 and 400 °C peak temperature, the bond strength increased substantially during the first thermal cycle. The increase in bond strength is attributed to the relaxation in residual stress by the condensation reaction of the PECVD SiO₂: this relaxation leads to increases in deformation energy due to residual stress and bond strength.

Key words: Bond Strength, BCB, PECVD SiO2, Thermal Cycling, Compressive Stress

1.서 론

웨이퍼 레벨의 3차원 회로 집적(Wafer-level 3D IC)은 전기배선의 성능 및 집적회로의 다 기능성을 증가시키기 위해 발전하고 있는

기술이다[1-4]. 이러한 웨이퍼 레벨 3차원 회로 집적에 대한 접근방 법 중 하나로써, 패턴된 웨이퍼들을 웨이퍼 레벨에서, (1) 서로 정렬 (align) 시키고, (2) 저유전체 폴리머 수지를 본딩 물질로 이용해 본딩 하고, (3) 기계적 연삭, 화학-기계적 연마(chemical mechanical planarization; CMP) 및 습식 식각법을 이용하여 본딩된 웨이퍼의 이면을 연마하고, (4) 구리 상감(Cu damascene) 패턴공정을 이용하

[†]To whom correspondence should be addressed. E-mail: kwony@inhatc.ac.kr

여 웨이퍼간 수직 전기배선(vertical interconnect)을 형성시키는 것 이 최근에 제안되었다[1,2].

이러한 공정 중 핵심인 웨이퍼 본딩공정에서 본딩 계면은 기계적 연삭, CMP 및 고온 열순환 공정과 같은 가혹한 후속 공정들을 수 행하는 동안에도 신뢰성에 문제가 없을 만큼 높은 본딩 결합력 및 낮은 잔류응력을 가져야 한다. 이러한 요구조건을 만족시킬 수 있 는 본딩 물질로 고려된 여러 종류의 저유전체 폴리머 수지 중 하나 인 benzocyclobutene(BCB)을 이용한 표준 웨이퍼 본딩이 개발되었 으며, BCB를 웨이퍼 적층공정을 위해 사용하였을 경우에 대한 본 딩 결합력 및 잔류응력이 평가되었다[2]. 평가 결과 BCB를 이용하 면 높은 본딩 결합력 및 본딩 수율(본딩 영역)을 재현성 있게 얻을 수 있는 것이 입중되었으며, 따라서 BCB가 웨이퍼 간 본딩공정을 위한 표준 접착물질로 제안되었다[2, 5].

한편, 웨이퍼 본딩공정 이후에, 3차원 웨이퍼 적층공정은 반복되 는 고온의 열적 충격을 수반한다. 이러한 충격은 (1) 웨이퍼 간 비 아의 식각, (2) 웨이퍼 간 전기배선을 형성하기 위해 사용되는 구리 의 적층 및 열 처리, (3) 후속 적층공정 시 사용되는 BCB의 큐어 반응 등의 공정에서 주로 가해진다[6-9]. 따라서, 이러한 열적 충격 에 의해 발생하는 문제점들을 해결하기 위해서는 웨이퍼들의 적층 후 고온 열순환 공정의 효과를 이해하는 것이 매우 중요하다. 이를 위해서, 고온 열순환 공정 진행동안 관심 있는 본딩 계면에서의 본 딩 결합력 및 잔류응력의 변화를 평가하는 것은 반드시 필요하다. 이러한 잔류응력의 변화에 따른 본딩 결합력의 변화에 대한 연구는 여러 연구팀에 의해 수행되었다. Suo 등[10]은 두 물질이 적층된 구 조의 계면에서 본딩 결합력에 대한 잔류응력의 영향에 대한 연구를 수행하였으며, Sha 등[11]은 연성 폴리머의 잔류응력이 본딩 결합 력에 미치는 영향에 대한 연구 결과들을 발표하였다.

앞서 언급한 대로 열순환 공정은 본딩 후 잔류응력의 변화를 이 끌 수 있고 이러한 열순환에 따른 잔류응력의 변화는 여러 연구자 들의 관심을 유도하였다. 이러한 연구 결과로서, Thurn과 Cook[12] 은 열순환 공정 동안 PECVD 산화규소막에서 발생하는 응력 이완 현상을 내부 응력 및 열 응력으로의 분할을 통해 분석하였고, Chen 등[13]은 순환공정 동안 PECVD 산화규소막의 화학 반응 및 그에 따른 구조 변화가 박막의 밀도 변화에 미치는 영향을 고찰하였다.

BCB를 이용하여 본딩된 웨이퍼들의 열순환 공정은 잔류응력 감 소로 인해 본딩 결합력의 증가를 초래 할 수도 있고, 반대로 BCB와 이웃하는 층 사이의 계면, 혹은 BCB 내부에서 박리를 일으킬 수도 있 다. 비록 BCB는 back-end-of-the-line(BEOL), 패키징(packaging) 및 3차원 집적공정 등에서 이용 되었지만, 이웃하는 층과의 본딩 계면 에서의 잔류응력 및 본딩 결합력에 대한 반복되는 열적 충격의 효 과 및 BCB의 열적 안정성은 현재까지 제대로 밝혀지지 않았다. 대 부분의 알려진 연구결과들은 낮은 온도 영역에서의 BCB의 열순환 효과만 고려하였거나[14, 15], 본딩 결합력의 평가도 대부분 stud pull 이나, scotch tape 시험 같은 정성적이고 재현성이 낮은 방법에 의해 수행되었다[16, 17].

본 논문에서는, 고온 열순환 공정 때문에 발생하는 BCB와 PECVD 산화규소막이 코팅된 실리콘 웨이퍼의 계면에서의 본딩 결 합력에 대한 현상학적 모델(phenomenological model)을 제시하고 이를 바탕으로 고온 열순환이 본딩 결합력에 미치는 영향력을 평가 하였다. 평가 결과, PECVD 산화규소막의 잔류응력 감소가 본딩 결 합력의 증가를 초래 했음을 알 수 있었다. 이러한 본딩 결합력의 증 가는 웨이퍼 레벨 3차원 집적 회로의 표준 공정 기술을 확립하는데 큰 역할을 하리라 기대한다.

2.실 험

2-1. BCB와 PECVD 산화규소막의 코팅

본 연구에서는 본딩 결합력을 시험하기 위해 4가지 다른 종류의 패턴되지 않은 200 mm 웨이퍼들을 사용하였다. 이러한 시편의 사 양은 (1) 1 µm 두께의 PECVD 산화규소막을 증착한 실리콘 웨이퍼, (2) 3 µm 두께의 BCB를 코팅한 실리콘 웨이퍼, (3) 1 µm 두께의 PECVD 산화규소막 및 3 µm 두께의 BCB를 차례로 코팅한 실리콘 웨이퍼, (4) 각각 1 µm 두께의 PECVD 산화규소막을 증착한 두 실 리콘 웨이퍼 사이에 2.6 µm 두께의 BCB를 접합 물질로 이용하여 본당한 웨이퍼들이다. 산화규소막은 25 W의 radio frequency(RF) power 및 각각 300 °C, 0.9 Torr의 온도와 압력 조건 하에서 Plasmatherm 73(Plasma Therm Inc.)과 실란(SiH₄) 및 아산화 질소 (N₂O) 가스를 사용하여 PECVD법으로 실리콘 웨이퍼 위에 적층한 다. 이러한 증착공정 동안 일어나는 바람직한 화학반응은 다음식과 같다.

 $SiH_4 + 2N_2O \rightarrow SiO_2(s) + 2H_2 + 2N_2 \tag{1}$

한편, 이러한 산화규소막의 두께는 spectroscopic reflectometry와 ellipsometry를 이용하여 표준 편차 5% 이내로 측정하였다.

잔류응력을 측정하기 위해, FlexiFab[™]를 이용하여 두께 3 μm의 BCB(Cyclotene 3022-45, Dow Chemical)를 두께 20 nm의 본딩 촉 진제와 함께 도포하였다[18]. 이때, FlexiFab[™]은 스핀코터(spin coater)와 핫플레이트(hot plate)로 구성되고 질소나 상온 환경에서 웨이퍼의 스핀코팅이나 열처리를 위해 사용하였다. 본 실험을 위해 본딩 촉진제와 BCB 수지를 2:1 비율의 황산(H₂SO₄)과 과수(H₂O₂) 용액에 20분간 담그는 화학적 클리닝 공정을 수행하였다. BCB를 웨이퍼에 스핀코팅 한 후에, 이를 질소 환경에서 170 °C의 핫플레 이트에 위치시켜 BCB 내의 휘발성 용매를 제거하였다. 또한 spectroscopic reflectometry와 ellipsometry를 이용하여 각 시편의 BCB 두께를 측정하였으며 측정 결과, BCB 두께의 표준편차는 1% 미만이었다. 실험 결과, BCB를 본딩 촉진제와 함께 본딩한 웨이퍼 들의 본딩 결합력은 본딩 촉진제를 사용하지 않고 본딩한 그것들보 다 높았다[2].

2-2. 웨이퍼 본딩

웨이퍼 본딩은 사전에 정해진 표준 본딩 레시피(recipe)에 따라 EVG EV501 웨이퍼 본더(EVGroup Inc., Austria)를 사용하여 수행 하였으며[18], 이때 BCB가 코팅된 두개의 웨이퍼(상부 및 하부 웨 이퍼)에 대해 다단계로 공정을 수행하였다. 우선 챔버를 10⁻² Pa까 지 진공화시키고, 최종 본딩온도(250 °C)까지 가열한다. 이러한 최 종 본딩온도는 BCB의 큐어(cure) 반응온도와 관련이 있다. 이렇게 결정된 본딩온도에 도달한 후에 초기 접촉점을 얻기위해 상부 웨이 퍼의 중간 지점을 압착하고, 그 후 전체 웨이퍼를 일정한 압착력 (200 mm 웨이퍼에서 10 kN)으로 1시간 동안 가압한다. BCB 본딩 공정의큐어 반응이 끝난 후 압착 작업을 종료하고, 본딩 된 웨이퍼 들을 천천히 냉각시킨다. EVG EV501 웨이퍼 본더 작동 원리 및 웨이퍼 본딩에 미치는 영향은 Kwon 등[19~21]에 의해 연구되었다.

391

2-3. 본딩 결합력 및 웨이퍼 곡률의 측정 방법

본 논문에서 본딩 결합력은 4-점 굽힘 시험법(four-point bending method)을 이용하여 정량적으로 평가하였다. 4-점 굽힘 시험법은, 두 물질 사이의 계면에서의 박리는 크랙(crack)의 진전에 의해 발생 한다는 파괴역학을 기초로 제시된 방법이다. 두 물질의 계면에서의 본딩 결합력은 사전에 준비된 크랙(프리크랙; Pre-crack)이 존재하는 보(beam) 시편과 크랙이 존재하지 않는 보 시편 사이의 변형 에 너지(strain energy) 차를 구함으로서 유도할 수 있다. 본 연구에서 는 본딩 계면에서의 결합력을 평가하기 위해, Charalambides 등 [22, 23]에 의해 제안된 공식을 이용하였다.

4점 굽힘시험에 사용되는 시편들은 우선 본딩공정이 끝난 웨이 퍼들을 40 mm의 길이와 4 mm의 폭의 보형상으로 자르고 연삭 한 후, 프리크랙 형성 공정과 보 시편들의 화학적 처리를 거친다[9]. 특 별히 고안된4점 굽힘 fixture(Zwick T1-FR005TN Material Testing Machine)에 놓여진 보 시편에 대해, 로드 셀(load cell)로 가해진 하 중(load)을 측정하고, 엑추에이터(actuator)로 시편의 굽힘변위 (displacement)를 측정한다. 이러한 과정을 거쳐 변위에 대한 하중의 변화를 구할 수 있으며, 이러한 굽힘변위 대 시편이 받는 하중의 전 형적인 형태는 Kwon 등[20,21] 에 의해 소개되었다. 하중이 보 시 편에 가해짐에 따라, 프리 크랙에 발생하는 굽힘 모멘트는 증가하 며 충분히 높은 하중에서 크랙은 약한 계면을 따라 진전하고 이때 하중은 평형값에 도달한다. 보의 굽힘원리를 기초로, 본딩 결합력 G,는 다음과 같은 형태로 얻어진다[22,23].

$$G_{c} = \frac{3(1-v_{2}^{2})p_{c}^{2}L^{2}}{2E_{2}b^{2}h^{3}} \left[\frac{1}{\eta_{2}^{3}} - \lambda \left(\eta_{1}^{3} + \lambda \eta_{2}^{3} + 3\lambda \frac{\eta_{1}\eta_{2}}{\eta_{1} + \lambda \eta_{2}}\right)\right]$$
(2)

여기서 E₁과 v₁은 각각 프리크랙이 있는 웨이퍼의 영률(Young's modulus)과 푸아송 비(Poisson's ratio)를 E₂와 v₂는 각각 크랙이 없 는 웨이퍼의 영률과 푸아송 비를 나타낸다. 또한 λ는 E₂(1-v₁²)/ E₁(1-v₂²)로 표현되는 유효 탄성계수(effective modulus)이고, P_c는 평형 하중값, L은 내·외측 핀들 사이의 거리, b와 h는 각각 보 시 편의 폭과 전체 두께를 나타낸다. 한편, h는 h₁+h₂로 나타낼 수 있 으며, 이때, h₁은 프리크랙이 있는 웨이퍼의 두께를, h₂는 크랙이 없는 웨이퍼의 두께를 나타내고, η_i는 η_i=h_i(h₁+h₂)(i=1,2)로 표현 되는 상대두께를 나타낸다. 한편, 본 연구에서 측정한 결과들은 적 어도 3개의 시편들을 시험 평균하여 얻었으며 4-점 굽힘 시험법을 이용하여 구한 본딩 결합력의 표준 편차는 평균값보다 7% 미만으 로 충분히 신뢰성이 확보된 결과를 얻었다.

PECVD 산화규소막 및 BCB가 코팅된 실리콘 웨이퍼의 잔류응 력은 웨이퍼 곡률(curvature)을 측정해서 구하였다. 본 논문에서 잔 류응력은 화학반응에 기인한 내부 응력(intrinsic stress) 및 열팽창 계수의 불일치에 의해 발생되는 열응력(thermal stress)의 합으로 정 의하는데 이때, 실리콘 웨이퍼 위에 코팅된 박막에 의해 발생하는 잔류응력과 곡률 반경(radius of curvature)은 다음 식과 같은 관계 가 있다[24].

$$\sigma = \frac{\mathbf{E}_s}{1 - \mathbf{v}_s 6 \mathbf{t}_f} \left(\frac{1}{\mathbf{R}} - \frac{1}{\mathbf{R}_0} \right)$$
(3)

여기서 E_s과 v_s는 각각 실리콘 웨이퍼에서의 영률 및 푸아송 비이 고, t_s와 t_f는 각각 실리콘 웨이퍼 및 박막의 두께이다. 또한 R₀는 박막 코팅 전 실리콘 웨이퍼의 곡률반경이고, R은 박막 코팅 후 혹 은 열순환 공정 중의 박막을 포함한 실리콘 웨이퍼의 곡률반경이다. 한편, R₀와 R은 레이저 빔이 웨이퍼를 가로질러 스캔할 때 웨이퍼 효면에서 반사된 빔의 반사각을 측정함으로서 구할 수 있다. R₀와 R을 측정한 후, 잔류응력 σ는 식 (3)을 이용하여 구할 수 있다.

2-4. 열순환 공정 및 회학적 결과 분석 방법

열순환 공정 시험은 웨이퍼로부터 40 mm(길이)×30 mm(너비)를 가지는 직사각형 형태의 조각들로 분할된 시편을 대상으로 수행하 였다. 열순환 공정 후, 직사각형 모형의 시편은 40 mm(길이)×4 mm (너비)×1.5 mm(높이)의 보 형태의 시편들로 다시 커팅한후, 4-점 굽 힘 시험법을 이용하여 잔류응력을 측정하였다. 본 연구에서는 이러 한 시험을 위해 중요한 몇가지 변수들을 선택하고 이들을 변화시켰 으며, 그 중에도 특히 열순환 공정 횟수 및 순환공정의 최대 온도변 화에 따른 본딩 결합력 및 잔류응력의 변화를 주된 연구인자로 선 정하여 고찰하였다. 선행평가 결과, 본딩 결합력 및 잔류응력은 모 두 10번 미만의 순환공정에서 정상상태에 도달했기 때문에, 1, 5 및 10번의 열순환 공정을 공정변수의 대표값으로 결정하였다. 한편, 열 순환 공정의 최대 온도로 350, 400 및 450 ℃를 설정하였는데, 이 는 웨이퍼를 적층 할 때, 웨이퍼 간 수직 전기배선을 형성하기 위한 확산 방지막, 비아 충진온도 및 이러한 금속들의 열처리(annealing) 온도가 350~450 ℃ 사이이기 때문이다. 한편, BCB의 열순환 공정 동안 산화를 방지하기 위해, 질소 분위기 하에서 공정을 수행하였 다. 승온 및 냉각 속도는 각각 25 ℃/min 이고, 순환공정의 최고온 도에 도달한 후에는 웨이퍼를 20분간 이들 최고온도에 체류시켰다. 열순환 공정시험 전·후로 PECVD 산화규소막의 화학적 성질은

nicolet MAGNA 560 fourier-transform infrared spectroscopy(FTIR)를 이용하여 서로 다른 산화규소막의 흡수도(absorbance)를 측정함으 로써 구하였다. FTIR 측정은 열순환 공정동안, PECVD 산화규소막 의 축합반응의 정도를 평가하기 위해 사용하였으며, 이때 사용한 적 외선 파수는 400~4,000 cm⁻¹ 사이이다. 평균적으로 총 512번의 스 캔을 거쳐 측정한 모든 스펙트라는 4 cm⁻¹의 정밀도로 기록하였다. 또한 이때 사용한 분석챔버는 진공 상태로 만들어 수증기의 영향을 최소화 시켰다. 한편, FTIR 분석용 시편들은 다양한 열처리공정을 거친 산화규소막이 증착된 실리콘 웨이퍼를 10 mm×10 mm의 크 기로 커팅하여 분석하였다.

3. 결과 및 토론

3-1. 열순환 횟수 및 최대 순환온도의 변화에 따른 본딩 결합력의 변화

본딩 결합력을 측정하기 위해 Si/SiO₂/BCB/SiO₂/Si로 구성한 보 구조의 시편 모식도를 Fig. 1에 나타내었다. 두께 2.6 µm의 다층막 (multiple layer)을 가진 BCB(이는 각각의 웨이퍼 위에 1.3 µm 두께 로 코팅된다)를 두께 1 µm의 PECVD 산화규소막을 증착한 두 실 리콘 웨이퍼 사이에 코팅하였다. Fig. 1은 열순환 횟수 및 최대 순 환온도에 대한 적층된 웨이퍼의 본딩 결합력의 변화를 보여준다[9]. 이 실험에서, 최대 순환온도 350 및 400 °C에서 첫번째 순환 후에 최소 16% 이상의 본딩 결합력의 증가가 있으나, 그 이후 후속 순환 에서는 본딩 결합력의 변화가 거의 없는 것이 관찰되었다. Table 1 은 각각 세가지의 서로 다른 순환 횟수(1, 5, 10번) 및 최대 순환온 도(350, 400, 450 °C) 후에, 측정된 본딩 결합력 결과를 요약한 것이

Korean Chem. Eng. Res., Vol. 46, No. 2, April, 2008



Fig. 1. Beam specimen configurations and critical adhesion energy for 1, 5, and 10 thermal cycles at peak cycle temperature of 350, 400 and 450 °C. BCB layer is sandwiched by PECVD oxide coated silicon wafers.

다. 이러한 결과를 바탕으로, 측정된 본딩 결합력 G_c는 다음식으로 표현할 수 있다[10, 11].

$$G_c = G_0 + G_{residual} + G_p \tag{4}$$

여기서 G₀는 본딩 계면에서 결합된 본드들을 파단하기 위해 필요 한 에너지이고, G_p는 연성(ductile) 물질이 소성 변형될 때 소비하 는 에너지이며, G_{residual}은 계면의 잔류응력의 이완이나 증가에 의 해 고려 되는 에너지이다.

본 연구에서 수행한 고온 열순환 공정에 따른 본딩 결합력의 변 화에 대한 결과로서 $G_{residual}$ 은 관측된 본딩 결합력, G_c 의 첫번째 순 환효과를 위해 중요한 역할을 하는 반면에, $G_0 및 G_p$ 는 중요한 역 할을 하지 않는 것으로 판명되었다.

만일, 고온 열순환 공정 후에 본딩 결합력 값이 BCB와 같은 연 성 물질의 추가적인 큐어 반응에 의한 소성 변형 때문에 생기는 G_p 에 의해 변화되었다면, 첫번째 순환 이후, 반복되는 순환 공정에 의 한 BCB의 소성 변형 때문에 본딩 결합력이 첫번째 순환 후와 값과 상이해야 하나 이러한 현상은 관찰되지 않았다[21]. 또한, G₀는 해 당 구조에서 주로 표면의 화학적 구조를 변화시킬 때(예, 본딩 촉진 제를 적용하거나 플라즈마를 이용한 표면 개질을 통해서) 발생되는 데, 본 논문에서는 이러한 표면 구조의 변화가 발생하는 인자를 배 재하여 이를 고려하지 않았으므로 그 영향은 무시할 수 있는 것으 로 판단하였다[21].

본딩 결합력 평가에서 얻어진 이러한 경향(즉, 첫번째 열순환 공 정후에 본딩 결합력 G_c는 증가하나 그 이후의 열순환 공정에서는 G_c의 변화가 없는 경향)은 동일한 조건에서 행한 다층막의 잔류응 력 평가에서 얻은 경향과 유사하다. 이러한 사실로부터 BCB와 PECVD 산화규소막 사이의 계면에서의 본딩 결합력은 열순환 공정 동안 G_{residual}의 변화에 의존함을 알 수 있다. Fig. 1에 도시한 시편 구조에서, 첫번째 순환 후에 PECVD 산화규소막의 감소된 잔류응 력때문에 BCB와 PECVD 산화규소막 계면에서의 응력이 이완되었으며, 따라서 G_{residual}이 증가됨에 따라 본딩 결합력 G_c가 증가하게 된 것을 알 수 있다.

첫 번째 순환효과에 대한 상기 설명을 뒷받침하기 위해, 실리콘 웨이퍼 위에 코팅된 BCB와 PECVD 산화규소막으로 구성된 적층 된 층들의 G_c와 G_{residual}의 변화에 대한 잔류응력의 효과를 평가하 여 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2는 열순환 공정의 순환 횟 수 및 최대 순환온도에 따른 적층된 층들의 잔류응력 변화를 나타 낸다[9]. 최대 순환온도가 350와 400 ℃인 조건에서, BCB와 PECVD 산화규소막으로 구성된 적층된 층들은 전체적으로 압축 응력을 나 타내며 첫 번째 열순환 공정 후에는 압축응력이 대부분 이완되었다. 최대 순환온도가 400 ℃인 조건하에서 첫 번째 순환 후에 응력은 -55 MPa로부터 -30 MPa까지 감소하였고, 350 ℃인 조건에서는 -55 MPa 로부터 -42 MPa까지 감소하였다.

상기 두가지 최대 순환온도 조건 하에서 수행한 첫번째 순환공정 동안 적충된 충들에서 관측된 응력은 300 ℃ 이상에서는 비가역적 으로 변화하는 경향을 보여준다. 300 ℃ 이상의 온도에서 적충된 층 들의 비가역 거동이 나타나는 이유는 첫 번째 순환공정 동안 PECVD 산화규소막에서 발생하는 화학 반응에 의해 이들 층의 내부응력 감 소에 의한 잔류응력이 감소했기 때문이다. 첫 번째 순환과는 달리, 두 번째 순환부터는 산화규소막에서의 응력의 이완이 관측되지 않 았는데 이는 산화규소막에서의 화학 반응이 첫번째 열순환 공정동 안 거의 진행되어 내부응력이 더 이상 변화하지 않고 이로 인해 잔 류응력이 더 이상 이완 되지 않았기 때문이다.

첫 번째 순환공정에서 잔류응력이 G_c와 G_{residual}의 변화에 미치는 효과를 더 자세히 평가하기 위해, 실리콘 웨이퍼 위에 BCB와 PECVD 산화규소막이 별도로 코팅된 시편들의 순환 횟수 및 최대 순환온도에 따른 각 층의 잔류응력 변화를 측정하였다. 또한 실리 콘 웨이퍼 위에 코팅된 BCB와 PECVD 산화규소막으로 구성된 적 충된 층에서 이완된 응력과 별도로 실리콘 웨이퍼에 코팅된 BCB와 PECVD 산화규소막에서의 응력 변화에 대한 상호 연관성을 다음에 설명하는 사실에 기초하여 제안하였다. 즉, 실리콘 웨이퍼 위에 코 팅된 BCB와 PECVD 산화규소막으로 구성된 적층된 층에서 응력 변화에 의한 변형 에너지, G_{residual}는 별도로 실리콘 웨이퍼에 코팅 된 BCB와 PECVD 산화규소막에서의 변형 에너지에서의 합과 같 아야 하기 때문에, 이는 다음과 같은 에너지 평형 방정식으로 표현 할 수 있다.

$$\sigma_{total} t_{total} \approx \sigma_{oxide} t_{oxide} + \sigma_{BCB} t_{BCB}$$
 (5)

여기서 σ_{oxide} 와 s_{BCB} 는 각각 산화규소막과 BCB의 웨이퍼 곡률 측 정법에 의해 실험적으로 측정된 잔류응력값이고, σ_{total} 은 BCB와 산 화규소막으로 구성된 적충된 충의 웨이퍼 곡률 측정법에 의해 실

Table 1. Bond strength dependence of number of cycles and peak temperatures for Si/SiO₂/AP/BCB/AP/SiO₂/Si

	Before cy	350 °C				400 °C				450 °C			
n	$G_c (J/m^2)$	S.D. (J/m ²)	Cycles	n	$G_c (J/m^2)$	S.D. (J/m ²)	Cycles	n	$G_c (J/m^2)$	S.D. (J/m ²)	Cycles	n	$G_c (J/m^2)$
			1	4	36	1.8	1	4	41	2.7	1	3	< 0.5
6	31	1.7	5	4	37	2.1	5	4	41	2.3	5	3	< 0.5
			10	4	37	2.3	10	4	42	2	10	3	< 0.5

n is the number of samples

G_c is the mean value of critical adhesion energy

S.D. is the standard deviation of G_c



Fig. 2. Geometry of stacked layers and temperature dependence of residual stress on the stacked layers during the first and second thermal cycling: (a) peak temperature of 350 °C and (b) peak temperature of 400 °C.

험적으로 측정된 잔류응력값이다. 또한 t_{oxide} 와 t_{BCB} 는 각각 산화규 소막과 BCB의 두께(산화규소막 두께: 1 µm, BCB 두께: 3 µm) 이 고, t_{total} 은 BCB와 PECVD 산화규소막으로 구성된 적층된 층의 두 께(4 µm의 전체 두께)이다. 여기서 $\sigma_{oxide} t_{oxide}$ 와 $s_{BCB} t_{BCB}$ 는 각각 산화규소막과 BCB의 응력 변화에 의한 변형 에너지($G_{residual}$)이고 $\sigma_{total} t_{total}$ 는 BCB와 PECVD 산화규소막으로 구성된 적층된 층에 서의 변형 에너지이다. BCB와 산화규소막으로 구성된 적층된 층에 서의 변형 에너지이다. BCB와 산화규소막으로 구성된 적층된 층 의 잔류응력값 및 $G_{residual}$ 을 BCB와 PECVD 산화규소막 각각의 잔 류응력값 및 $G_{residual}$ 과 비교해 보면 PECVD 산화규소막의 잔류응 력 감소에 따른 $G_{residual}$ 증가가 BCB의 잔류응력 증가에 따른 $G_{residual}$ 감소보다 더 지배적임을 알 수 있고, 이에 따라 BCB와 PECVD 산 화규소막을 포함한 다층막에서의 잔류응력 감소 및 $G_{residual}$ 의 증가 가 있음을 알 수 있다[13].

실리콘 웨이퍼 위에 증착된 PECVD 산화규소막의 열순환 공정 후에 잔류응력의 온도의존도는 Fig. 3에 나타내었다[9]. PECVD 산 화규소막의 압축응력은 첫 번째 열순환 공정 동안 대부분 이완된다. 최대 순환온도가 400 °C인 조건하의 첫 번째 순환 후에, 응력은 -320 MPa로부터 -230 MPa까지 감소하고, 350 °C인 조건에서는 -320 MPa로부터 -280 MPa까지 감소한다. 이러한 응력의 감소는 주 로 PECVD 산화규소막 내의 실라놀기들의 축합반응에 의한 화학 구조의 변화에 기인하는 것으로 예측되며, 이러한 축합반응은 산화 규소막의 밀도를 증가시킨다(이는 3-2절의 현상학적 모델링 부분에 서 자세히 설명). 순환공정 중에 발생하는 축합반응은 첫 번째 순환 공정 후에 거의 완료되기 때문에, 추가적인 순환공정 후에는 잔류 응력의 변화가 거의 없게 된다. Fig. 2와 3로부터, 최대 순환온도가 400 °C에서 이완되는 응력의 크기는 350 °C에서 이완된 응력의 크 기보다 크며, 이는 순환온도가 증가함에 따라 산화규소막에서 발생 하는 화학 반응의 정도가 증가하기 때문인 것으로 예측된다.

Fig. 4는 실리콘 웨이퍼 위에 BCB가 코팅된 구조에서 최대 순환 온도가 350와 400 °C인 조건에서 첫 번째와 두 번째 순환공정 동안 변화하는 잔류응력의 경향을 보여준다[9]. 사전에 만들어진 표준



Fig. 3. Geometry of PECVD oxide on silicon wafer and temperature dependence of residual stress during the first and second thermal cycling: (a) peak temperature of 350 °C and (b) peak temperature of 400 °C.



Fig. 4. Geometry of BCB on silicon wafer and temperature dependence of residual stress during the first and second thermal cycling: (a) peak temperature of 350 °C and (b) peak temperature of 400 °C.

BCB 본딩 조건과 동일한 조건을 이용하여 큐어시킨 BCB는 큐어 반응 후 실시한 열순환 공정 동안 인장응력(tensile stress)을 받고 있 다. 열순환의 첫 번째 승온공정에 의해 BCB의 유리전이 온도(T_g) 는 300 ℃ 근처이었고, 그 온도 이상에서 BCB는 소성화되고 응력 은 거의 영으로 이완된다, 즉, BCB 수지 일부가 아직 큐어된 상태가 아니므로, 300 ℃ 이상의 온도에서 BCB는 소성화되면서 추가 큐어 반응이 일어나게 된다[9, 25]. 이러한 추가 큐어의 결과로서, BCB 의 유리전이온도는 증가한다. 두 번째 이후의 순환공정에서는, 잔류 응력의 변화는 거의 관찰되지 않았는데, 이는 BCB가 안정화 되고 있으며 BCB가 추가로 큐어되는 정도가 매우 적음을 나타낸다. 인

Korean Chem. Eng. Res., Vol. 46, No. 2, April, 2008

장응력을 나타내는 BCB 내의 잔류응력의 변화가 압축응력을 나타 내는 PECVD 산화규소막의 응력변화보다 훨씬 적으므로, 식 (5)에 의해BCB와 PECVD 산화규소막 계면에서 잔류응력의 변화는 PECVD 산화규소막에서의 잔류응력 변화에 주로 의존함을 알 수 있다.

한편, 상기 설명과 관련된 추가적인 사항으로, 4점 굽힘시험 후 박리 부위는 최대 순환온도에 따라 변한다는 것을 알 수 있었다. 최 대 순환온도가 350와 400 ℃인 조건 하에서 수행한 공정에서 박리 는 BCB와 PECVD 산화규소막의 계면에서 발생하였으나 450 ℃ 인 조건 하의 공정에서는 BCB 내부에서 박리가 발생하였다. 또한 이 경우에 4점 굽힘 시험법으로 측정한 본딩 결합력은 순환 횟수에 관 계 없이 매우 작은 값(<0.5 J/m²)을 나타내었다. 이에 따라 450 ℃ 는 BCB의 고온공정에서 허용되는 온도범위가 아닌 레진의 해리 현 상이 나타나는 온도임을 알 수 있다[26].

3-2. 현상학적 모델링

상기 실험결과들을 이용하여, BCB와 PECVD 산화규소막을 포 함한 계면의 본딩 결합력과 잔류응력에 대한 순환공정 효과를 설명 하기 위해 새로운 현상학적 모델을 제시하고자 하였다. 여기서 개 발한 모델의 핵심은 순환공정 동안 진행되는 PECVD 산화규소막의 화학반응(축합반응)에 대한 메커니즘을 밝히는 것이다. 이러한 화학 반응은 PECVD 산화규소막의 잔류응력의 이완을 초래하고 이에 따 라 G_{residual} 및 BCB와 PECVD 산화규소막 계면에서의 G_c 값의 증 가를 초래할 수 있다.

두께가 2.6 μm인 BCB와 두 PECVD 산화규소막을 증착한 실리 콘 웨이퍼로 구성된 웨이퍼들을 본당한 구조에서 본당 결합력이 증 가되는 이유는 첫 번째 열순환 공정에서 발생하는 PECVD 산화규 소막의 잔류응력이 이완됨에 따라 변형 에너지가 증가하기 때문이 다. 여기서 중요한 점은 첫 번째 순환공정 동안 PECVD 산화규소 막에서의 잔류응력이 크게 감소한다는 것이다. 최대 순환온도가





400 ℃ 인 조건에서 수행한 공정에서는 압축 잔류응력은 -330 MPa 에서 -230 MPa로 이완되고, 350 ℃ 공정에서는 압축 잔류응력은 -330 MPa에서 -280 MPa로 이완된다(Fig. 3참조). 이러한 PECVD 산화규소막에서의 잔류응력의 변화는 막의 증착 및 열순환 공정과 관 련이 있다. PECVD 산화규소막을 증착하는 동안 크게 2종류의 화 학 구조가 생성된다[27]. 하나는 식 (1)과 Fig. 5(a)에서 나타난 것과 같은 바람직한 실록산 구조(Si-O-Si)이고, 다른 하나는 Fig. 5(b)에 서 나타난 것과 같이 반응가스인 실란의 불완전 산화에 의해 생성 된 실라놀 구조(Si-OH)이다.

$2\mathrm{SiH}_4 + 5\mathrm{N}_2\mathrm{O} \rightarrow 2\mathrm{SiO}_{3/2}\mathrm{OH}(\mathrm{s}) + 3\mathrm{H}_2 + 5\mathrm{N}_2 \tag{6}$

식 (6)의 반응에서 -OH 종말기와 함께 형성된 두 실라놀기는 -O-연결고리 중 하나의 전환을 통해 생성된 과도한 N₂O 가스가 존재 함으로써 발생될 수 있다. 이러한 구조에서 -OH 기가 차지하는 부 피는 -O- 기가 차지하는 부피보다 더 크며, 이는 구조가 압축되는 결과를 가져오며 구조적 안정성의 약화 및 변형에 대한 저항의 감 소를 야기한다[12]. 식 (6)에 의해 형성된 실라놀기는 강한 실록산 본드가 상대적으로 약한 두 실라놀기의 수소 결합으로 전환된 것이 다. 이러한 증착 후 고온 열순환의 승온 단계에서, 증착 동안 생성 된 두 실라놀기는 수증기를 증발시키는 반면 실록산기를 형성시키 는 다음과 같은 축합반응을 경험한다.

$2\mathrm{SiO}_{3/2}\mathrm{OH} \rightarrow 2\mathrm{SiO}_2(\mathrm{s}) + \mathrm{H}_2\mathrm{O} \tag{7}$

이러한 반응 후에, 실록산 본드의 Si와 Si 원자 사이의 거리는 멀 어지고, 실록산 본드의 부피가 인장되는 효과를 가져온다[12]. 이러 한 산화규소막의 잔류응력은 식 (7)과 같은 반응을 거쳐 감소하게 되고 초기 압축응력은 상당부분 이완된다.

열순환 공정 동안 실리콘 웨이퍼에 증착된 PECVD 산화규소막



Fig. 6. FTIR absorbance spectra for PECVD oxide layer deposited on silicon wafer after deposition, after the second thermal cycling with peak temperature of 350 °C, and after the second thermal cycling with peak temperature of 400 °C: (a) FTIR traces over the entire wavelength range (400-4,000 cm⁻¹), (b) FTIR traces showing changes in peaks of siloxane bond and (c) FTIR traces showing change in peak of silanol bond.

에서 일어나는 화학 구조변화를 FTIR로 분석하였다. Fig. 6(a)는 증 착공정을 끝낸 시편 및 최대 순환온도가 각각 350와 400 ℃인 조건 에서 두 번의 순환공정을 거친 PECVD 산화규소막 시편들에 대해 전체 파장영역(400~4,000 cm⁻¹)에 걸친 FTIR 분석결과를 보여준다. Fig. 6(b)와 6(c)는 각각 이러한 순환공정 전·후 및 PECVD 산화규 소막의 실록산과 실라놀 본드 피크에서의 변화를 보여준다[9]. 실록 산 피크는 ~450 cm⁻¹ 근처에서의 Si-O-Si rocking 대역, ~850 cm⁻¹ 근처에서의 Si-O-Si bending 대역, ~1,070 cm⁻¹ 근처에서의 Si-O-Si stretching 대역을 포함하고, 실라놀 피크는 3,670~3,680 cm⁻¹근처에서 검출된다. 열순환 공정 후 Si-O-Si 피크들은 증가하고, Si-O-Si stretching 대역 피크는 더 높은 파수로 이동하며 이때 실라놀 피크는 감소한다. 이는 앞서 설명한 축합반응이 발생했음을 의미한 다. 이 결과들은 순환공정 동안 나타나는 PECVD 산화규소막에서 의 잔류응력의 온도의존도의 경향과 잘 일치한다(Fig. 3 참조). 결 론적으로, 본 논문에서 제안한 모델로부터 큰 초기 압축응력이 열 순환 공정 동안 이완됨으로써 잔류응력에 대한 변형 에너지 $G_{residual}$ 및 본딩 결합력 G,가 증가함을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 BCB와 PECVD 산화규소막이 증착된 실리콘 웨 이퍼들이 본당된 구조에서 본당 결합력 및 잔류응력에 대한 고온 열순환 공정의 효과를 정량적으로 평가하였다. BCB와 PECVD 산 화규소막의 본당 계면을 평가하기 위해 수행한 열순환 공정에서, 첫 번째 순환공정 진행 동안 PECVD 산화규소막 내에서의 축합 반응 에 의해 잔류응력이 이완됨에 따라 본당 결합력이 향상되었다. 첫 번째 순환공정 후, 본당 결합력은 상대적으로 큰 변화가 없었는데, 이는 PECVD 산화규소막 내의 잔류응력 변화가 첫 번째 순환공정 동안 거의 대부분 진행 되었기 때문이다. 최대 순환온도가 변하면 서 FTIR을 통해 분석한 산화규소막의 화학반응 정도의 차이로 인 해 350와 400℃ 공정에서 본당 결합력과 잔류응력의 차이가 나타 난다. 또한, 이러한 축합반응에 의한 PECVD 산화규소막의 잔류응 력의 이완은 PECVD 산화규소막의 화학구조에서의 변화에 기인한 것임을 본 연구를 통해 입증하였다.

결론적으로, 본 논문에서 제시한 실험결과들을 이용하여 BCB로 본당한 적층된 웨이퍼 구조의 열적·기계적 안정성에 대한 공정 마 진을 정의할 수 있었으며, 또한 현상학적 모델을 이용하여 PECVD 산화규소막 내 화학반응에 의해 산화규소막의 잔류응력이 이완되고 BCB와 산화규소막 계면에서의 본딩 결합력이 향상됨을 설명할 수 있었다.

참고문헌

- Davis, J. A., Venkatesan, R., Kaloyeros, A., Beylansky, M., Souri, S. J., Banerjee, K., Saraswat, K. C., Rahman, A., Reif, R. and Meindl, J. D., "Interconnect Limits on Gigascale Integration (GSI) in the 21st Century," *Proc. IEEE*, **89**(3), 305-324(2001).
- Kwon, Y., Jindal, A., McMahon, J. J., Lu, J.-Q., Gutmann, R. J. and Cale, T. S., "Dielectric Glue Wafer Bonding for 3D Ics," *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **766**, 27-32(2003).
- Lu, J.-Q., Kwon, Y., Rajagopalan, G., Gupta, M., McMahon, J., Lee, K.-W., Kraft, R. P., Jindal, A., McDonald, J. F., Cale, T. S.,

Gutmann, R. J., Xu, B., Eisenbraun, E., Castracane, J. and Kaloyeros, A., "A Wafer-Scale 3D IC Technology Platform using Dielectric Bonding Glues and Copper Damascene Patterned Inter-Wafer Interconnects," *2002 IEEE Int'l Interconnect Technol. Conf.*, 78-80(2002).

- Gutmann, R. J., Lu, J.-Q., Kraft, R. P., McDonald, J. F. and Cale, T. S., "Three-Dimensional (3D) ICs: A Technology Platform for Integrated Systems and Opportunities for New Polymeric Adhesives," 2001 IEEE on Polymers and Adhesives in Microelectronics and Photonics, 173-180(2001).
- Sakamoto, S. R., Ozturk, C., Byun, Y. T., Ko, J. and Dagli, N., "Low-Loss Substrate-Removed(SURE) Optical Waveguides in GaAs-AlGaAs Epitaxial Layers Embedded in Organic Polymers," *IEEE Photon. Technol. Lett.*, 10(7), 985-987(1998).
- Niklaus, F., Enoksson, P., Griss, P., Kalvesten, E. and Stemme, G., "Low-Temperature Full Wafer Adhesive Bonding," *J. Microelectrochemical Systems*, 10(4), 525-531(2001).
- Lingk, C., Gross, M. E. and Brown, W. L., "Texture Development of Blanket Electroplated Copper Films," *J. Appl. Phys.*, 87(5), 2232-2236(2000).
- Kim, D. H., Wentorf, R. H. and Gill, W. N., "Film Growth Kinetics of Chemical Vapor Deposition of Copper Film Cu(HFA)₂," *J. Electrochem. Soc.*, 140(11), 3267-3272(1993).
- Kwon, Y., "Wafer Bonding for 3D Integration," *Ph.D. Thesis*, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, NY(2003).
- Suo, Z. and Hutchinson, J. W., "The Thermomechanical Integrity of Thin Films and Multilayers," *Acta. Metall. Mater.*, 43, 2507-2530(1995).
- Sha, Y., Hui, C. Y., Kramer, E. J., Hahn, S. F. and Berglund, C. A., "Fracture Toughness and Failure Mechanism of Epoxy/Rubber-Modified Polystyrene (HISP) Interfaces by Grafted Chains," *Macromolecules*, **29**(13), 4728-4736(1996).
- Thurn, J. and Cook, R. F., "Stress Hysteresis during Thermal Cycling of Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposited Silicon Oxide Films," J. Appl. Phys., 91(4), 1988-1992(2002).
- Chen, F., Li, B. Z., Sullivan, T. D., Gonzalez, C. L., Muzzy, C. D., Lee, H. K., Dashiell, M. W., Kolodzey, J. and Levy, M. D., "Influence of Underlying Interlevel Dielectric Films on Extrusion Formation in Aluminum Interconnects," *J. Vac. Sci. Technol. B*, 18(6), 2826-2834(2000).
- Vandevelde, B. and Beyne, E., "Improved Thermal Fatigue Reliability for Flip Chip Assemblies using Redistribution Techniques," *IEEE Trans. Adv. Pack.*, 23(2), 239-246(2000).
- 15. Garrou, P. E., Scheck, D., Im, J.-H., Hetzner, J., Meyers, G., Hawn, D., Wu, J. L., Vincent, M. B. and Wong, C. P., "Underfill Adhesion to BCB(CycloteneTM) Bumping and Redistribution Dielectronics," *IEEE Trans. Adv. Pack.*, 23(3), 568-573(2000).
- Chyan, O., Arunagiri, T. N. and Ponnuswamy, T., "Electrodeposition of Copper Thin Film on Ruthenium," *J. Electrochem. Soc.*, 150(5), C347-C350(2003).
- Rye, R. R. and Ricco, A. J., "Patterned Adhesion of Electrolessly Depositied Copper on Poly(tetrafluoroethylene)," *J. Electrochem. Soc.*, 140(6), 1763-1768(1993).
- Im, J.-H., University of Texas, Austin, TX, private communication.
- Kwon, Y. and Seok, J., "An Evaluation Process of Polymeric Adhesive Wafer Bonding for Vertical System Integration," *Japa-*

nese J. Applied Physics Part 1, 44(6A), 3893-3902(2005).

- Kwon, Y., Seok, J., Lu, J.-Q., Cale, T. S. and Gutmann, R. J., "A Study on Wafer-Level 3D Integration Including Wafer Bonding using Low-k Polymeric Adhesive," *Korean. Chem. Eng. Res.*, 45(5), 466-472(2007).
- Kwon, Y., Seok, J., Lu, J.-Q., Cale, T. S. and Gutmann, R. J., "A Study on the Bond Strength of BCB-Bonded Wafers," *Korean. Chem. Eng. Res.*, 45(5), 479-486(2007).
- Charalambides, P. G., Lund, J., Evans, A. G. and McMeeking, R. M., "A Test Specimen for Determining the Fracture Resistance of Bimaterial Interfaces," *J. Appl. Mech.*, 56(1), 77-82(1989).
- Charalambides, P. G., Cao, H. C., Lund, J. and Evans, A. G., "Development of A Test Method for Measuring The Mixed Mode Fracture Resistance of Bimaterial Interfaces," *Mechanics*

of Materials, 8(4), 269-283(1990).

- Stoney, G. G., "The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis," *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 82, 172(1909).
- 25. Garrou, P. E., Heistand, R. H., Dibbs, M. G., Mainal, T. A., Mohler, C. E., Stokich, T. M., Townsend, P. H., Adema, G. M., Berry, M. J. and Turlik, I., "Rapid Thermal Curing of BCB Dielectric," *IEEE Trans. Comp., Hybrids Manufact. Technol.*, **16**(1), 46-52(1993).
- Morgan, M., Zhao, J.-H., Hay, M., Cho, T. and Ho, P. S., "Structure-Property Correlation in Low k Dielectric Materials," *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 565, 69-75(2000).
- Haque, M. S., Naseem, H. A. and Brown, W. D., "The Effects of Moisture on Strain Relief of Si-O Bonds in PECVD Silicon Dioxide Films," *J. Electrochem. Soc.*, 144(9), 3265-3270(1997).